

УДК 535.34:621.315:599.216

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Al–Si–N, ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ УГЛЕРОДА В РЕЖИМЕ КОРОТКОИМПУЛЬСНОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

© 2022 г. Ф. В. Конусов^{a, *}, С. К. Павлов^{a, **}, А. Л. Лаук^a,
В. А. Тарбоков^a, Г. Е. Ремнев^a, Р. М. Гадиров^b

^aНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия

^bТомский государственный университет,
Томск, 634050 Россия

*e-mail: konusov@tpu.ru

**e-mail: lab.sergey@gmail.com

Поступила в редакцию 18.12.2021 г.

После доработки 14.02.2022 г.

Принята к публикации 14.02.2022 г.

Исследовано влияние короткоимпульсного облучения ионами углерода с энергией 200 кэВ на оптические и электрические свойства пленок нитрида алюминия и покрытий Al–Si–N с переменным атомным составом, осажденных реактивным магнетронным распылением на подложку из кремния. Центры поглощения и люминесценции ассоциированы с ростовыми и радиационными дефектами в нитридах и их простейших комплексах. Изменение свойств при облучении происходит вследствие накопления радиационных дефектов и объединения их в комплексы. Облучение ионами сопровождается интенсивным радиационным и термическим отжигом нестабильных дефектов. Дозовые зависимости характеристик покрытий свидетельствуют об их высокой радиационной стойкости, немного уступающей покрытиям на подложках из стали. Радиационная стойкость покрытий обусловлена ограничивающим влиянием ростовых дефектов на дефектообразование, широкой запрещенной зоны нитридов и взаимодействием дефектов.

Ключевые слова: нитрид алюминия, покрытия, ростовые дефекты, облучение, радиационная стойкость, радиационные дефекты, коэффициент поглощения, межзонное поглощение, запрещенная зона, локализованные состояния.

DOI: 10.31857/S1028096022090084

ВВЕДЕНИЕ

Использование широкозонных материалов в устройствах твердотельной электроники стимулирует исследования их электронной структуры и изменений свойств до и после воздействия потоков заряженных частиц высокой энергии. Изучение радиационной стойкости материалов, осажденных ионно-плазменными методами, позволяет расширить диапазон их рабочих параметров. В таких исследованиях используют мощное лазерное излучение [1], потоки гамма-излучения и нейтронов [2–4], электронов [3–6], протонов и ионов [4, 7–15]. Для широкозонных оксидов и нитридов характерна высокая радиационная стойкость [2, 7–11, 13, 15]. Нанокompозитные покрытия Al–Si–N, осажденные методом реактивного магнетронного распыления [16–20], также являются радиационно-стойкими материалами

[21]. Особенности оптических свойств таких покрытий приведены в [18–20]. Многослойные покрытия, состоящие из чередующихся слоев нитридов, не уступают по радиационной стойкости Al–Si–N [22]. Оценка радиационной стойкости пленок на массивных подложках из металлов и полупроводников посредством изменения их физических характеристик требует очень высоких доз облучения (флуенс нейтронов и/или ионов не ниже 10^{17} см⁻²). Радиационная стойкость покрытий Al–Si–N, нанесенных на сталь, была оценена по радиационной чувствительности их свойств к короткоимпульсному ионному облучению при невысоких дозах (флуенс ионов не более 10^{16} см⁻²) [21].

Подобные исследования проведены в настоящей работе на аналогичных покрытиях, нанесенных на подложку из кремния, подробно изучена

кинетики дефектообразования. Целью работы было исследование оптических свойств пленок c -AlN и покрытий Al–Si–N, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на кремний, до и после короткоимпульсного облучения ионами углерода, а также характеристик энергетических состояний радиационных дефектов, кинетики их накопления и радиационной стойкости покрытий.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Пленки нитрида алюминия c -AlN и нанокompозитные покрытия Al–Si–N осаждали на подложки из монокристаллического кремния методом реактивного магнетронного распыления. Подложки очищали в ультразвуковой ванне с ацетоном и изопропанолом. Пленки c -AlN по результатам растровой электронной микроскопии (РЭМ) имели столбчатую структуру (рис. 1). Концентрации алюминия N_{Al} и кремния N_{Si} в трех разных образцах покрытий по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии составили: $N_{Al} = 88–90$ и $N_{Si} = 10–12$ мас. % (Al–Si–N90/10); $N_{Al} = 70–73$ и $N_{Si} = 27–30$ мас. % (Al–Si–N70/30); $N_{Al} = 4–5$ и $N_{Si} = 95–96$ мас. % (Al–Si–N4/96). Покрытия Al–Si–N90/10 и Al–Si–N70/30 имели столбчатую поликристаллическую структуру, несколько отличную от пленок c -AlN, со средним размером областей когерентного рассеяния 75–80 нм, а покрытия Al–Si–N4/96 по данным рентгеноструктурного анализа были аморфными. Толщина пленок $d = 1.3–3.2$ мкм, рассчитанная по интерференционной картине, не менялась при облучении.

Короткоимпульсное облучение покрытий ионами углерода проводили на ускорителе ТЕМП-4М при энергии ионов до 200 кэВ, длительности импульса ~ 100 нс, плотности тока ~ 15 А/см², плотности энергии в импульсе $J_p = 0.35$ и 0.75 Дж/см² и количестве импульсов $p = 1–6, 60$ и 180 [21–23]. Одному импульсу соответствовала доза облучения $D = 3$ МГр и флуенс ионов $\Phi = 8.8 \times 10^{12}$ см⁻² при $J_p = 0.35$ Дж/см² и доза 7 МГр и $\Phi = 1.8 \times 10^{13}$ см⁻² при $J_p = 0.75$ Дж/см². Расчетная глубина пробега ионов была ~ 0.3 мкм. Спектры отражения измеряли на спектрометре Avaspec 2048 с рефлектометрической интегрирующей сферой AvaSphere-50-REFL в интервале энергий $h\nu = 1.3–3.6$ эВ, наиболее чувствительном к облучению. Спектры коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$ были рассчитаны по спектрам коэффициента диффузного отражения $R(h\nu)$ по формуле:

$$\alpha(h\nu) = (1/d)(1 - R(h\nu))^2 / 2R(h\nu). \quad (1)$$

Спектры $\alpha(h\nu)$ аппроксимировали по правилу Урбаха в интервалах значений энергии $\Delta(h\nu)$, в которых $\ln \alpha \sim h\nu$ [19, 20]:

$$\alpha(h\nu) \propto \exp(h\nu/E_U), \quad (2)$$

где E_U – энергия Урбаха. Параметры межзонного поглощения определяли в интервалах $\Delta'(h\nu)$ при аппроксимации спектров $\alpha(h\nu)$ степенной функцией:

$$(\alpha h\nu) \propto (h\nu - E'_g(E''_g))^m, \quad (3)$$

где $m = 1/2$ и 2 соответствуют прямым и непрямым межзонным разрешенным переходам через “оптические” щели E'_g и E''_g , соответственно. Величину наведенного поглощения оценивали по разностным спектрам $\Delta\alpha(h\nu) = \alpha_i(h\nu) - \alpha_0(h\nu)$, где α_0 и α_i – коэффициенты поглощения до и после облучения дозой ионов D соответственно. Радиационную стойкость материалов оценивали по величине радиационной чувствительности $S = \Delta\alpha/\alpha_0$, где величины $\Delta\alpha$ и α_0 получены интегрированием спектров $\Delta\alpha(h\nu)$ и $\alpha_0(h\nu)$ в интервале 1.3–3.6 эВ. Скорость введения радиационных дефектов определяли по формуле:

$$\Delta N_i / \Delta\Phi = (N_{i2} - N_{i1}) / (\Phi_2 - \Phi_1), \quad (4)$$

где $N_{i1,2}$ – значения концентрации радиационных дефектов при флуенсах ионов $\Phi_{1,2}$. Другим критерием радиационной стойкости является характер дозовых зависимостей энергетических параметров поглощения $E''_g(D)$, $E_U(D)$ и электропроводности $\sigma(D)$. Концентрацию ростовых и радиационных дефектов N рассчитывали из спектров поглощения по формуле:

$$N = 0.87 \times 10^{17} \frac{n}{(n+2)^2} \frac{\gamma}{f} \alpha'_0, \quad (5)$$

где n – показатель преломления, определенный из спектров отражения, f – сила осциллятора перехода (в настоящей работе принята $f = 1$ для оценки нижней границы величины концентрации дефектов), α'_0 – коэффициент поглощения в максимуме локальной полосы с центром при $h\nu_0$ и полушириной γ . Спектры фотolumинесценции $I_{ФЛ}(h\nu)$ измеряли спектрофлуориметре Solar CM 2203 в интервале $h\nu = 1.5–4.0$ эВ при энергии возбуждающего излучения 4.5 эВ. Поверхностную электропроводность пленок измеряли при комнатной температуре на воздухе в рамках двухэлектродной схемы с электродами из меди.

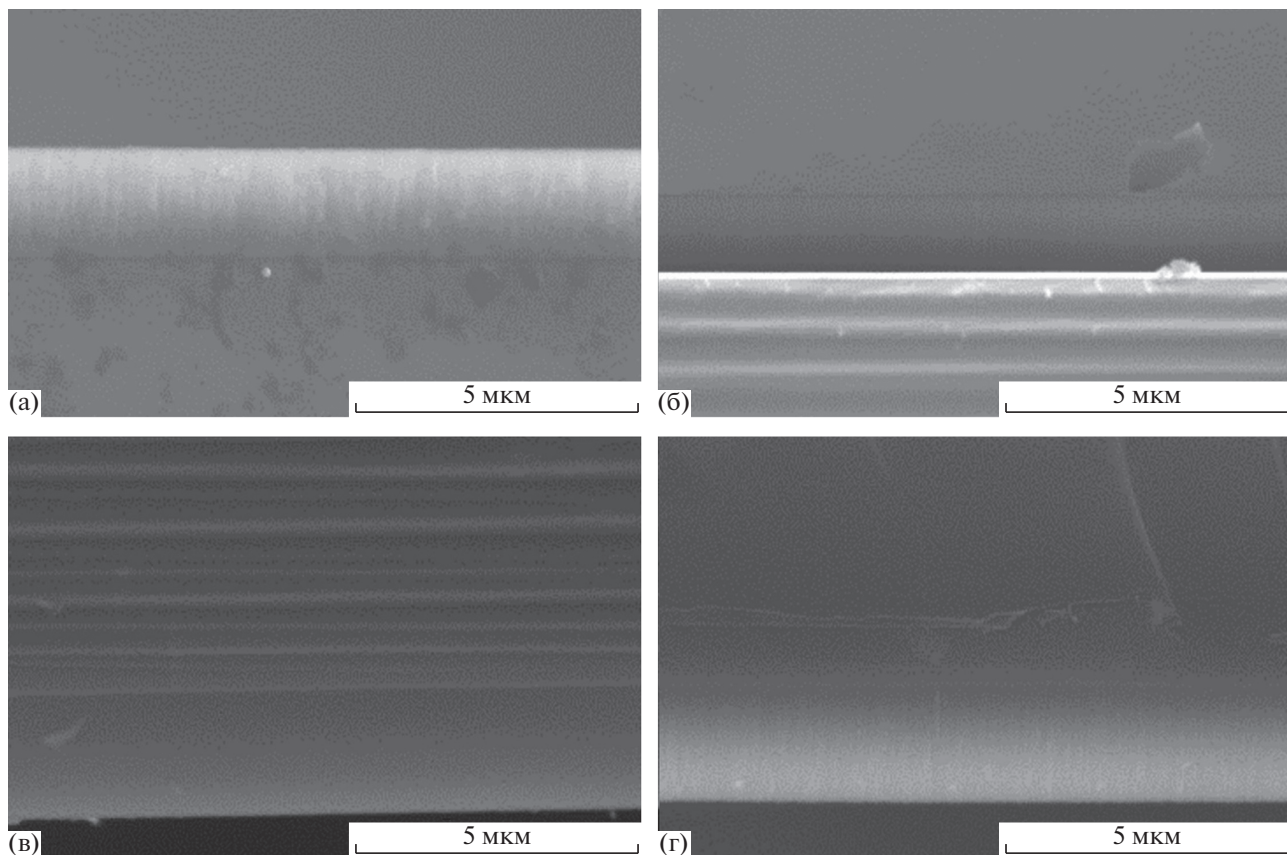


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечных сколов пленок c -AlN (а) и нанокompозитных покрытий Al–Si–N90/10 (б), Al–Si–N70/30 (в) и Al–Si–N4/96 (г), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Короткоимпульсное ионное облучение материалов неизбежно сопровождается конкурирующими процессами накопления и аннигиляции дефектов, которая происходит за счет быстрого нагрева приповерхностных слоев до высоких температур 1300–1500 К в течение короткого времени 10^{-6} – 10^{-5} с и последующего охлаждения. Максимальная радиационная чувствительность материалов зафиксирована при первом импульсе облучения при $J_p = 0.35$ Дж/см² (рис. 2а). Снижение ее величины в интервале доз $D = 10$ –13 МГр указывает на преобладание процесса аннигиляции дефектов над накоплением их концентрации вследствие радиационного и термического отжига. С ростом плотности энергии ионного пучка влияние отжига дефектов усиливается (рис. 2б). Снижение радиационной чувствительности может быть обусловлено нарушением стехиометрии в пользу катионной составляющей соединений, а ее увеличение – формированием наноразмерных включений частиц алюминия и кремния. На второй стадии облучения накопление радиационных

дефектов явно преобладает над их аннигиляцией (рис. 2а). Радиационная чувствительность уменьшается с увеличением содержания кремния в покрытиях. Неожиданный рост величины S в образце Al–Si–N4/96 при дозе ионов 200 МГр, наиболее вероятно, обусловлен объединением кремнийсодержащих дефектов в комплексы (рис. 2а, кривая 4).

Скорость введения дефектов при небольших дозах облучения (при количестве импульсов $p \leq 3$) может иметь отрицательные значения $\Delta N_i / \Delta \Phi < 0$, что свидетельствует о преобладании аннигиляции дефектов над их накоплением. Однако ее величина достигает значительно больших значений уже при $p > 3$, что говорит о переходе от преобладающей аннигиляции дефектов к их накоплению (табл. 1). Влияние радиационного и/или термического отжига, который ограничивает скорость введения дефектов, возрастает с увеличением плотности энергии пучка от $J_p = 0.35$ до 0.75 Дж/см². Рост концентрации кремния в покрытиях стимулирует увеличение скорости введения дефектов при небольших дозах облучения $D < 20$ МГр (рис. 3,

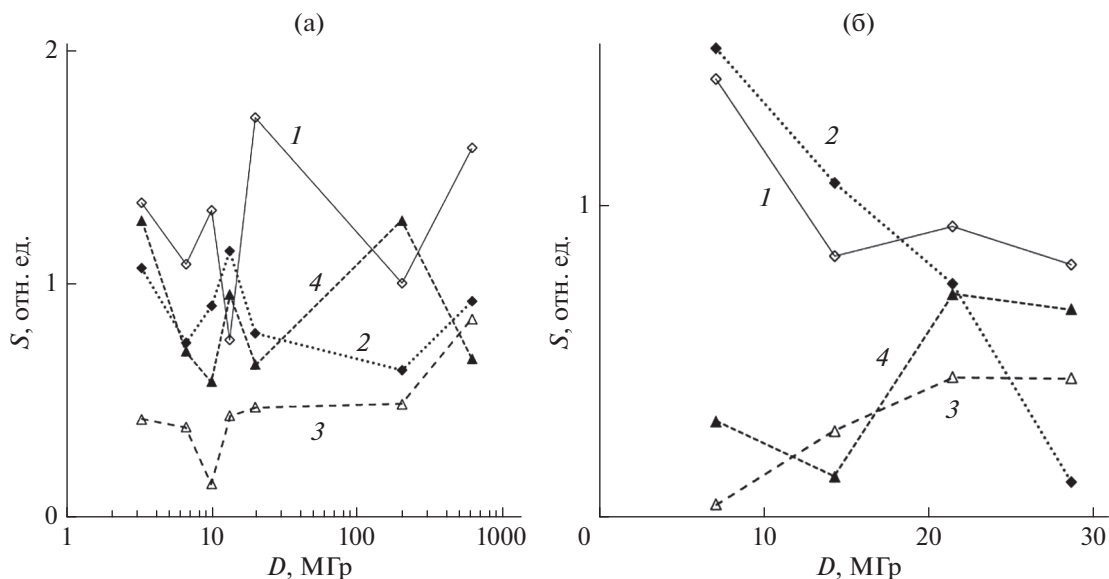


Рис. 2. Влияние дозы ионов D на радиационную чувствительность S пленок c -AlN (1) и нанокompозитных покрытий Al-Si-N90/10 (2), Al-Si-N70/30 (3) и Al-Si-N4/96 (4), осажденных на подложку из кремния. Плотность энергии ионного пучка $J_p = 0.35$ (а) и 0.75 Дж/см² (б).

кривые 1 и 2). Однако повышение дозы ионов приводит к резкому снижению величин $\Delta N_i/\Delta\Phi$ с увеличением N_{Si} , что отражает повышение радиационной стойкости покрытий (рис. 3, кривые 3 и 4; табл. 1).

Радиационная чувствительность покрытий снижается с увеличением коэффициента поглощения необлученных пленок α_0 , обусловленного концентрацией ростовых дефектов, а их радиационная стойкость повышается (рис. 4). Значения S и α_0 распределены в полосе, ограниченной линиями вида $S = -A\alpha_0 + B$ ($A = 0.0006$ и 0.00095 см и $B = 1.65$ и 3.05). Разброс данных обусловлен различием в концентрации ростовых дефектов. Подобная зависимость $S(\alpha_0)$ обнаружена и в облученных ионами нанокompозитных покрытиях Al-Si-N на подложке из стали [21]. Значение коэффициента A обусловлено ограничивающим влиянием ростовых дефектов на накопление радиационных дефектов, а величина B связана только с накоплением их концентрации. Величины A и B коррелируют друг с другом и уменьшаются в интервале доз $D = 3$ – 21 МГр, вследствие интенсивной аннигиляции радиационных дефектов.

Стойкость покрытий к облучению повышается и за счет взаимодействия между дефектами посредством обмена электронами между локализованными состояниями в запрещенной зоне дефектов [21, 22]. Влияние непрерывного распределения уровней дефектов на свойства материалов связа-

но с количеством наведенного дефектами квазидинамического структурного беспорядка, мерой которого является энергия Урбаха E_U [19, 21, 24] и/или величина дисперсии в распределении ширины запрещенной зоны [20]. С увеличением содержания кремния в покрытиях количество наведенного беспорядка возрастает [20]. Это приводит к сужению ширины запрещенной зоны (на 2–3 эВ) вследствие расширения непрерывного распределения локализованных состояний дефектов. Зависимость $S(E_U)$ для покрытий Al-Si-N70/30 и Al-Si-N4/96 с преобладающим непрерывным спектром уровней дефектов показывает, что увеличение в степени перекрытия между уровнями сопровождается снижением радиационной чувствительности (рис. 5). Значения S и E_U распределены в полосе, ограниченной линиями вида $S = -A'E_U + B'$ ($A' = 2.2$ и 1.9 эВ⁻¹ и $B' = 1.9$ и 2.4). Подобная зависимость $S(E_U)$ была обнаружена и в облученных ионами покрытиях Al-Si-N, осажденных на сталь [21]. Однако сравнение показывает, что стойкость покрытий на стали несколько выше (рис. 4). Это можно связать с большей долей непрерывного спектра уровней в покрытиях на подложках из стали [20].

Кинетика накопления и аннигиляции дефектов различается для покрытий с преобладающим дискретным и непрерывным спектром уровней дефектов. Центры поглощения и люминесценции в c -AlN обычно связывают с анионными V_N и катионными вакансиями V_{Al} , междоузельными

Таблица 1. Характеристики покрытий, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния, до и после короткоимпульсного облучения ионами углерода с энергией 200 кэВ

Тип покрытия	d , мкм	J_p , Дж/см ²	D , МГр	$h\nu_0$, эВ	$N_s \times 10^{18}$, см ⁻³	$\Delta N_i/\Delta\Phi$ см ⁻¹	σ , См
c-AlN	2.5	0.35	0	1.5 ± 0.03	4.1	—	6×10^{-16}
			10	1.6 ± 0.03 3.35 ± 0.01	6.4 1.1	8.8×10^4	—
			20	1.85 ± 0.03 3.1 ± 0.01	10 3.1	5.4×10^5	1.0×10^{-15}
			600	1.9 ± 0.02 2.9 ± 0.01	10 4.2	1.8×10^3	7×10^{-16}
		0.75	21	1.65 ± 0.02 2.5 ± 0.01	2.9 5.6	1.8×10^4	—
Al-Si-N90/10	1.9	0.35	0	1.6 ± 0.02	4.8	—	5×10^{-15}
			20	2.2 ± 0.02 2.9 ± 0.01	6.9 6.4	3.9×10^4	6×10^{-15}
			600	2.4 ± 0.05 2.9 ± 0.04	8.5 9.9	3.8×10^3	2×10^{-14}
		0.75	21	1.65 ± 0.03 3.4 ± 0.01	3.1 1.9	≤0	—
Al-Si-N70/30	2.5	0.35	0	2.15 ± 0.03	6.4	—	3×10^{-14}
			13	1.6 ± 0.04 2.6 ± 0.02 3.4 ± 0.01	2.1 1.9 2.5	2.1×10^5	2×10^{-14}
			600	1.95 ± 0.02 2.95 ± 0.03	6.0 2.4	2.2×10^3	4×10^{-15}
		0.75	21	1.95 ± 0.05 3.2 ± 0.01	2.9 6.3	6.1×10^4	—
Al-Si-N4/96	2.8	0.35	0	1.6 ± 0.04 2.5 ± 0.02	2.7 10	—	2×10^{-14}
			13	1.6 ± 0.04 2.4 ± 0.03	3.4 5.6	2.3×10^5	3×10^{-14}
			600	1.9 ± 0.05 2.9 ± 0.01	4.8 4.8	<0	1.5×10^{-8}
		0.75	21	1.5 ± 0.04 2.6 ± 0.01	7.4 3.9	1.7×10^5	—

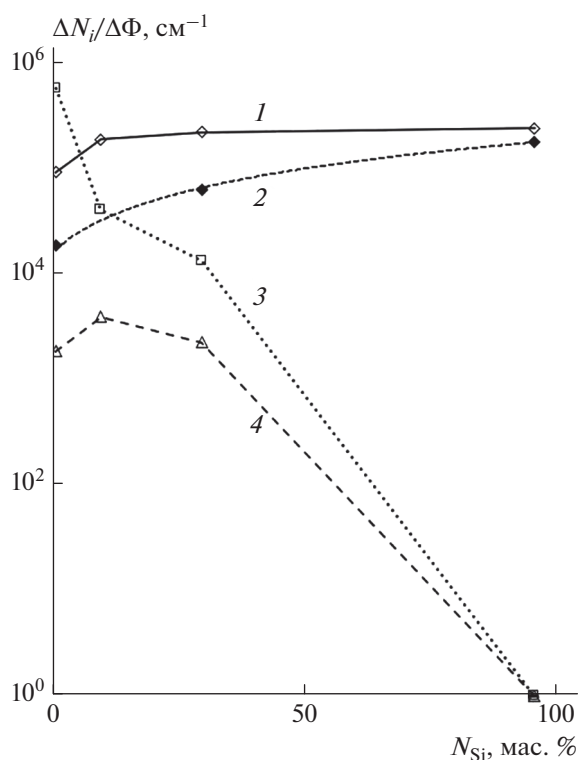


Рис. 3. Влияние концентрации кремния N_{Si} в покрытиях на скорость введения радиационных дефектов $\Delta N_i/\Delta\Phi$ при короткоимпульсном облучении ионами углерода с параметрами: $J_p = 0.35$ Дж/см² и $D = 10$ МГр (1); 0.75 Дж/см² и 21 МГр (2); 0.35 Дж/см² и 20 МГр (3); 0.35 Дж/см² и 600 МГр (4).

ионами Al_i , дефектами замещения O_N , C_N , Si_{Al} и простейшими комплексами дефектов $Al_i \cdots Al_i$, $Al_i \cdots O_N$, $V_{Al} \cdots V_N$, $V_{Al} \cdots O_N$, $Si_{Al} \cdots O_N (C_N)$ [6–9, 25–30]. На этом основании локальные полосы в спектрах поглощения и излучения рассмотренных в настоящей работе покрытий могут быть связаны с электронными переходами в локализованных состояниях подобных дефектов [20–22]. Локальная полоса поглощения при 1.5–1.6 эВ в пленках $c-AlN$ возникает вследствие электронных переходов в локализованных состояниях кластеров $Al_i \cdots Al_i$ (рис. 6, кривая 1) [20, 21]. Полоса при 3.3–3.4 эВ соответствует переходам в уровнях донорно–акцепторных пар $V_{Al} \cdots O_N$ и $V_{Al} \cdots 2O_N$ по аналогии с [6, 21, 22, 28–30]. Полоса поглощения при 3.0–3.1 эВ, зафиксированная при дозах облучения до 20 МГр, сформирована переходами в комплексах $Al_i \cdots O_N$ (рис. 6, кривая 2). Изменение концентрации дефектов в интервале доз $D = 10$ –30 МГр отражает диссоциацию кластеров $Al_i \cdots Al_i$ и пар $V_{Al} \cdots O_N (2O_N)$, $Al_i \cdots O_N$ вследствие радиационного и термического отжига (рис. 6, кривые 3 и 4; рис. 7а, кривые 1 и 3). Диссоциация

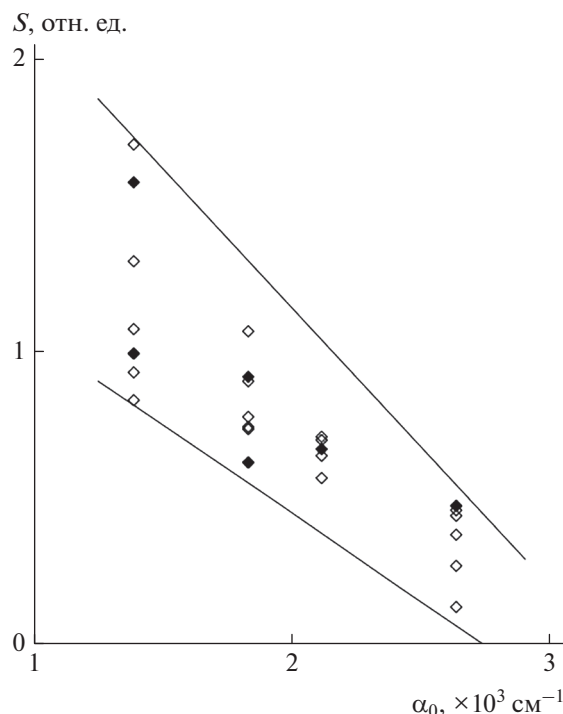


Рис. 4. Зависимость радиационной чувствительности S от коэффициента поглощения α_0 необлученных пленок $c-AlN$ и покрытий $Al-Si-N$ при облучении их ионами в интервале доз $D = 3$ –30 (\diamond) и 6–600 МГр (\blacklozenge).

кластеров является источником одиночных Al_i . Происходит накопление комплексов дефектов, ответственных за полосы в интервале 2.4–2.6 эВ (рис. 7а, кривая 2). На второй стадии облучения при $D > 20$ –30 МГр преобладают процессы накопления дефектов, их объединения в комплексы и диссоциации вследствие рекомбинации с генерируемыми дефектами (рис. 7а, кривые 1 и 2).

Локальные полосы поглощения, обусловленные ростовыми дефектами $c-AlN$, еще четко проявляются в $Al-Si-N_{90/10}$. Наблюдаемое изменение дозовых зависимостей $N_i(D)$ в интервалах 1.6–2.0, 2.4–2.6 и 3.0–3.4 эВ обусловлено влиянием ростовых кремнийсодержащих дефектов на кинетику дефектообразования (рис. 7б). С ростом плотности энергии ионного пучка от 0.35 до 0.75 Дж/см² локальные уровни при 1.6, 2.5 и 3.3 эВ преобразуются в непрерывное распределение уровней в интервале 1.5–3.2 эВ вследствие диссоциации нестабильных комплексов дефектов под влиянием отжига. Максимальная концентрация центров, вызывающих полосы в интервале 1.6–2.0 эВ, достигается после доз облучения 7–13 МГр (рис. 7б, кривая 1). Корреляция между дозовыми зависимостями концентрации в интервалах 1.6–2.0 и 3.0–3.4 эВ свидетельствует о согласованно-

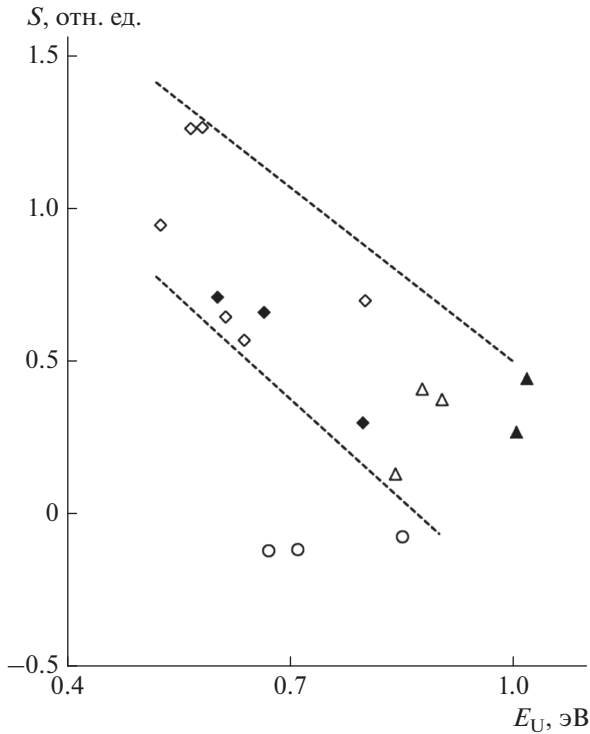


Рис. 5. Зависимость радиационной чувствительности S от энергии Урбаха E_U в покрытиях Al–Si–N70/30 и Al–Si–N4/96, облученных ионами углерода в короткоимпульсном режиме. Обозначения: Al–Si–N4/96 ($\diamond, \blacklozenge, \circ$), Al–Si–N70/30 ($\triangle, \blacktriangle$); $J_p = 0.35$ Дж/см² ($\diamond, \triangle, \circ$) и 0.75 Дж/см² ($\blacklozenge, \blacktriangle$); подложки из кремния ($\diamond, \blacklozenge, \triangle, \blacktriangle$) и стали (\circ).

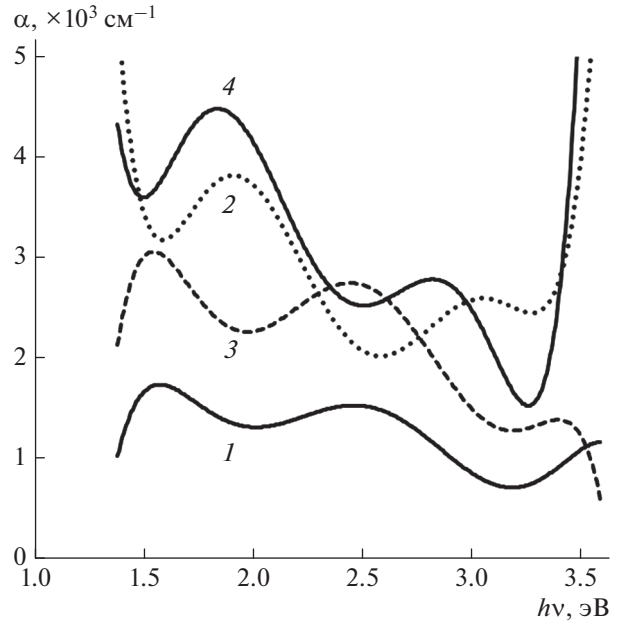


Рис. 6. Спектры поглощения $\alpha(h\nu)$ пленок c -AlN, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния, до (1) и после облучения ионами углерода в короткоимпульсном режиме (2–4) с параметрами: $J_p = 0.35$ Дж/см² и $D = 3$ (2), 13 (3) и 600 МГр (4).

сти изменений в концентрации дефектов в комплексах $Al_i \cdots Al_j$ и $V_{Al} \cdots O_N$, $Al_i \cdots O_N$ (рис. 7б, кривые 1 и 3). Устойчивое накопление концентрации комплексов дефектов зафиксировано в интервале 2.4–2.6 эВ (рис. 7б, кривая 2).

С увеличением содержания кремния в покрытиях влияние дефектов, имеющих локальные уровни ослабевает [20, 21]. Межзонное поглощение в Al–Si–N70/30 реализуется непрямыми и прямыми переходами через “оптические” щели $E_g'' = 1.7\text{--}1.8$ эВ и $E_g' = 2.3\text{--}2.4$ эВ. Эти изменения сопровождаются снижением радиационной чувствительности и скорости введения дефектов (рис. 2 и 3). Концентрация комплексов дефектов в интервалах 1.6–2.0 и 3.0–3.4 эВ в Al–Si–N70/30 меняется с дозой облучения в подобии с соответствующими кривыми c -AlN, приведенными на рис. 7а. Концентрация комплексов дефектов, проявляющихся в интервале 2.4–2.6 эВ, сильно подавляется, особенно, на второй стадии облучения (рис. 7б, кривая 4). Это обусловлено влиянием кремнийсодержащих ростовых дефектов на заселенность уровней комплексов.

Влияние непрерывного распределения уровней дефектов на оптические свойства аморфного покрытия Al–Si–N4/96 усиливается, хотя слабые полосы поглощения при 1.6 и 2.5 эВ, обусловленные ростовыми дефектами, еще проявляются [20]. Межзонное поглощение реализуется непрямыми и прямыми переходами в интервале $\Delta'(h\nu) = 2.8\text{--}3.6$ эВ через “оптические” щели $E_g'' = 2.1$ эВ и $E_g' = 2.7$ эВ. Накопление дефектов на первой стадии облучения ограничено влиянием радиационного и термического отжига (рис. 2 и 3). Взаимодействие между дефектами смешанной природы является основной причиной нестабильной кинетики накопления дефектов в Al–Si–N4/96. Между дозовыми зависимостями энергетических

параметров поглощения $E_U(D)$, $E_g'(D)$, $E_g''(D)$ и радиационной чувствительности $S(D)$ обнаружена корреляция, что подтверждает приведенные выше выводы (рис. 2 и 8). Количество наведенного структурного беспорядка достигает максимума, а “оптические” щели – минимума при дозе $D \sim 7$ МГр. При $D = 10\text{--}20$ МГр “оптические” щели восстанавливаются до исходных значений вследствие ограничения накопления дефектов за счет их аннигиляции при отжиге. Увеличение энергии Урбаха и уменьшение “оптических” ще-

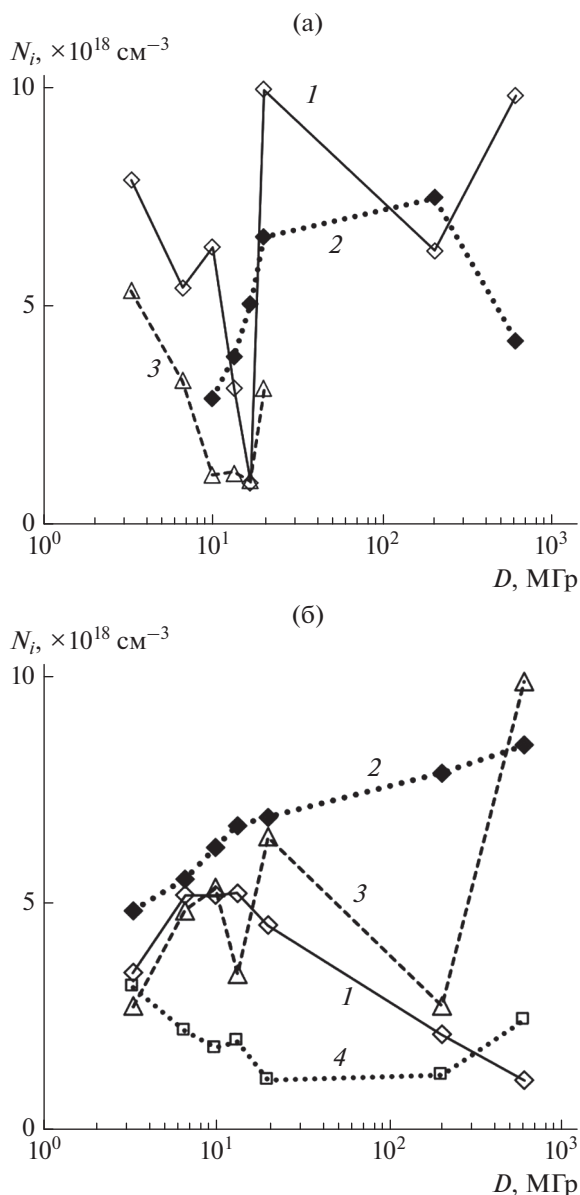


Рис. 7. Зависимость концентрации радиационных дефектов N_i в пленках $c\text{-AlN}$ (а) и в покрытиях Al-Si-N90/10 (1–3) и Al-Si-N70/30 (4) (б), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния, от дозы облучения ионами. Локальные уровни энергии дефектов распределены в интервалах 1.6–2.0 (1), 2.4–2.6 (2, 4) и 3.0–3.4 эВ (3).

лей на второй стадии облучения свидетельствует о формировании комплексов радиационных и ростовых дефектов. Дозовые зависимости энергетических параметров покрытий Al-Si-N4/96 на подложках из кремния и стали оказались близкими (рис. 8, кривые 1'–3'). Количественные различия обусловлены различными физическими свойствами подложек.

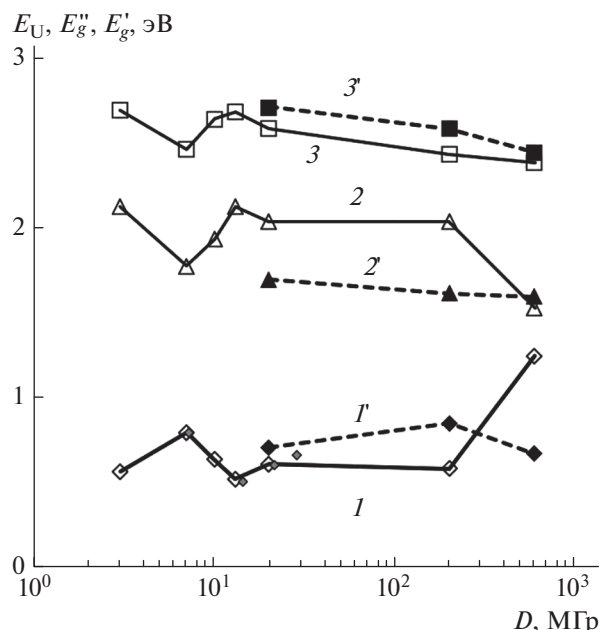


Рис. 8. Дозовые зависимости энергии Урбаха E_U (1, 1') и “оптических” щелей для непрямых E_g'' (2, 2') и прямых разрешенных переходов E_g' (3, 3') в облученных ионами покрытиях Al-Si-N4/96, осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния (1–3) и стали (1'–3').

Анализ спектров фотолюминесценции покрытий и их изменения при облучении подтверждает выводы, полученные из спектров поглощения. Полосы люминесценции при 2.3–2.6 и 3.3–3.6 эВ в $c\text{-AlN}$ с учетом идентификации близких полос в [6, 7, 21, 22, 25–30] можно связать с электронными переходами в локализованных состояниях, отвечающих комплексам $V_{\text{Al}}\text{-O}_N(2\text{O}_N)$ (рис. 9а, кривая 1). Форма спектра $I_{\text{ФЛ}}(h\nu)$ пленок $c\text{-AlN}$ почти не меняется после облучения. Плавное снижение интенсивности люминесценции пленок $c\text{-AlN}$ свидетельствует об их высокой радиационной стойкости (рис. 9б, кривая 1). Интенсивность люминесценции покрытий Al-Si-N несколько ниже (рис. 9). Вероятной причиной этого является влияние уровней кремнийсодержащих дефектов, играющих роль центров безызлучательной рекомбинации. Полосы излучения при 2.0–2.2, 3.0–3.1 и 3.6–3.8 эВ могут быть вызваны электронными переходами в уровнях дефектов, присутствующих как в $c\text{-AlN}$, так и в Si_3N_4 (рис. 9а, кривые 2–4) [14, 20]. Взаимодействие ростовых дефектов смешанной природы обуславливает преобладание непрерывного распределения уровней рекомбинации и неустойчивое поведение зависимостей $I_{\text{ФЛ}}(D)$. Причиной роста интенсивности фотолю-

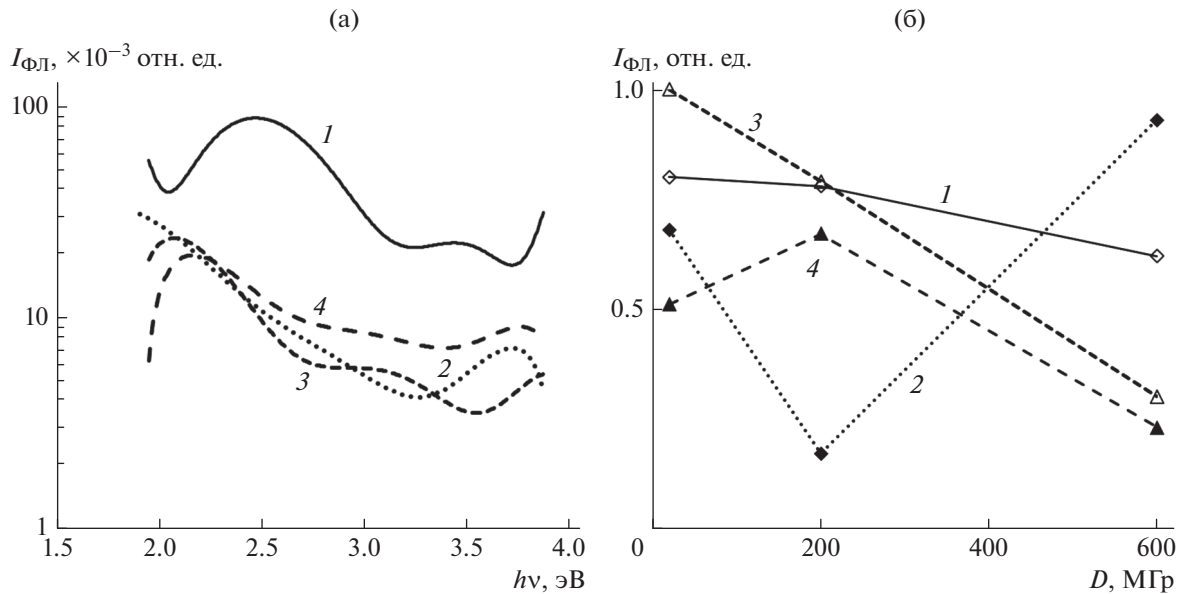


Рис. 9. Спектры фотолюминесценции $I_{\text{ФЛ}}(h\nu)$ (а) и дозовые зависимости интегральной интенсивности фотолюминесценции $I_{\text{ФЛ}}(D)$ (б) пленок *c*-AlN (1) и покрытий Al-Si-N90/10 (2), Al-Si-N70/30 (3) и Al-Si-N4/96 (4), осажденных методом реактивного магнетронного распыления на подложку из кремния. Энергия возбуждающего излучения 4.5 эВ.

минесценции Al-Si-N90/10 при дозе $D = 600$ МГр может быть накопление кластеров $\text{Al}_i \cdots \text{Al}_j$.

Низкая электропроводность $\sigma \leq 10^{-14}$ См пленок *c*-AlN и нанокompозитных покрытий Al-Si-N обусловлена широкой запрещенной зоной нитридов и высокой плотностью локализованных состояний дефектов на границах кристаллитов и, соответственно, низкой подвижностью носителей заряда (табл. 1). Уровень Ферми зафиксирован вблизи середины запрещенной зоны, что подтверждается измерениями термостимулированных и фотостимулированных токов. Рост электропроводности с увеличением содержания кремния в покрытиях свидетельствует о том, что преобладающий вклад в перенос заряда вносят уровни кремнийсодержащих дефектов. Влияние ионного облучения на электропроводность пленок *c*-AlN и покрытий Al-Si-N90/10, Al-Si-N70/30 незначительно, что указывает на их радиационную стойкость. Глубокие уровни радиационных и ростовых дефектов играют роль центров локализации носителей заряда и не вносят существенного вклада в проводимость. Накопление мелких донорных уровней, наведенных комплексами кремнийсодержащих дефектов, обуславливают увеличение электропроводности Al-Si-N4/96 до 1.5×10^{-8} См при дозе $D = 600$ МГр (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характеристики поглощения, люминесценции и электропроводности пленок *c*-AlN и покрытий Al-Si-N, осажденных реактивным магнетронным распылением на подложку из кремния, определяются их составом, микроструктурой и содержанием ростовых дефектов. Локальные оптические центры, которые проявляются в *c*-AlN и в Al-Si-N при концентрации кремния $N_{\text{Si}} \leq 30$ мас. %, обусловлены комплексами ростовых дефектов. С увеличением содержания кремния в покрытиях влияние непрерывного распределения уровней дефектов на свойства усиливается. Короткоимпульсное облучение покрытий ионами углерода сопровождается интенсивным радиационным и термическим отжигом дефектов при дозах 3–30 МГр и накоплением дефектов с последующим формированием комплексов на их основе при дозах 20–600 МГр. Влияние термического отжига на свойства возрастает с увеличением плотности энергии ионного пучка. Дозовые зависимости характеристик покрытий свидетельствуют об их высокой радиационной стойкости, немного уступающей покрытиям на подложках из стали. Радиационная стойкость материалов обусловлена ограничивающим влиянием ростовых дефектов на дефектообразование, широкой запрещенной зоной нитридов и взаимодействием дефектов посредством обмена носителями заряда. Радиационная стойкость покрытий возрастает с увеличением содержания кремния в них за счет

стабилизирующего влияния кремнийсодержащих дефектов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания в области научной деятельности, № FSWW-2020-0008, облучение образцов выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации “Росатом” в рамках научного проекта № 20-21-00025.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Arguirov T., Mchedlidze T., Akhmetov V.D., Kouteva-Arguirova S., Kittler M., Rölver R., Berghoff B., Först M., Bätzner D.L., Spangenberg B.* // *Appl. Surf. Sci.* 2007. V. 254. P. 1083. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.07.150>
2. *Hoek M.* // *Nuclear Instrum. Meth. Phys. Res. A.* 2011. V. 639. P. 227. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2010.09.177>
3. *Nava F., Vittone E., Vanni P., Fuochi P.G., Lanzieri C.* // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A.* 2003. V. 514. № 1–3. P. 126. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2003.08.094>
4. *Beyerlein I.J., Demkowicz M.J., Misra A., Uberuaga B.P.* // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 74. P. 125. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.001>
5. *Novikov A.V., Yablonskiya A.N., Platonov V.V., Obolenskiy S.V., Lobanov D.N., Krasilnik Z.F.* // *Semiconductors.* 2010. V. 44. № 3. P. 329. <https://doi.org/10.1134/S1063782610030103>
6. *Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Spiridonov D.M.* // *J. Luminesc.* 2012. V. 132. P. 2109. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.03.066>
7. *Nappe J.C., Benabdesselam M., Grosseau Ph., Guilhot B.* // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2011. V. 269. P. 100. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.10.025>
8. *Kozlovskiy A., Kenzhina I., Alyamova Z.A., Zdorovets M.* // *Opt. Mater.* 2019. V.91. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.03.014>
9. *Gladkikh T., Kozlovskiy A., Dukenbayev K., Zdorovets M.* // *Mater. Charact.* 2019. V. 150. P. 88. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.02.013>
10. *Yang Y., Dickerson C.A., Allen Todd R.J.* // *Nucl. Mater.* 2009. V. 392. № 2. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2009.03.040>
11. *Calcagno L., Ruggiero A., Musumeci P., Cuttone G., La Via F., Foti G.* // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2007. V. 257. P. 279. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.01.035>
12. *Litrico G., Zimbone M., Baratta G., Marino A.D.M., Musumeci P., Calcagno L.* // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2010. V. 268. P. 2947. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.015>
13. *Garrido F., Moll S., Sattonnay G., Thomé L., Vincent L.* // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B.* 2009. V. 267. № 8–9. P. 1451. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.070>
14. *Demidov E.S., Dobychin N.A., Karzanov V.V., Marychev M.O., Sdobnyakov V.V.* // *Semiconductors.* 2009. V. 43. № 7. P. 929. <https://doi.org/10.1134/S1063782609070203>
15. *Kovivchak V.S., Panova T.V., Krivozubov O.V., Davletkildiev N.A., Knyazev E.V.* // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2012. V. 6. P. 244. <https://doi.org/10.1134/S1027451012030123>
16. *Musil J.* // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 207. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>
17. *Musil J., Remnev G., Legostaev V., Uglov V., Lebedynskiy A., Lauk A., Procházka J., Haviar S., Smolyanskiy E.* // *Surf. Coat. Technol.* 2016. V. 307. P. 1112. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.054>
18. *Péllisson-Schecker A., Hug H.J., Patscheider J.* // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 257. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.08.053>
19. *Kabyshev A.V., Konusov F.V., Lauk A.L., Lebedynskiy A.M., Legostaev V.N., Smolyanskiy E.A.* // *Key Eng. Mater. Adv. Mater. Sci. Medical Purpose.* 2016. V. 712. P. 3. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.712.3>
20. *Конусов Ф.В., Павлов С.К., Лаук А.Л., Кабышев А.В., Гадиров Р.М.* // *Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед.* 2021. № 2. С. 45. <https://doi.org/10.31857/S1028096021020096>
21. *Konusov F., Pavlov S., Lauk A., Tarbokov V., Karpov S., Karpov V., Gadirov R., Kashkarov E., Remnev G.* // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V. 389. P. 125564. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125564>
22. *Konusov F., Pavlov S., Lauk A., Sokhoreva V., Gadirov R., Tarbokov V., Remnev G.* // *Radiat. Eff. Defects Solids.* 2021. V. 176. P. 308. <https://doi.org/10.1080/10420150.2020.1832489>
23. *Remnev G.E., Isakov I.F., Opekinov M.S., Matvienko V.M., Ryzhkov V.A., Struts V.K., Grushin I.I., Zakoutayev A.N., Potyomkin A.V., Tarbokov V.A., Pushkaryov A.N., Kutuzov V.L., Ovsyannikov M.Yu.* // *Surf. Coat. Technol.* 1999. V. 114. P. 206. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00058-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00058-4)
24. *Weinstein I.A., Zatsepin A.F., Kortov V.S.* // *Phys. Solid State.* 2001. V. 43. P. 246.
25. *Lamprecht M., Grund C., Neuschl B., Thonke K., Bryan Z., Collazo R., Sitar Z.* // *J. Appl. Phys.* 2016. V. 119. P. 155701. <https://doi.org/10.1063/1.4946828>
26. *Trinkler L. Berzina B.* // *Radiation Measurements.* 2014. V. 71. P. 232. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2014.02.016>
27. *Irmscher K., Hartmann C., Gugushev C., Pietsch M., Wollweber J., Bickermann M.* // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 123505. <https://doi.org/10.1063/1.4821848>
28. *Silvestri L., Dunn K., Praver S., Ladouceur F.* // *Europhys. Lett.* 2012. V. 98. P. 36003. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/98/36003>
29. *Schulz T., Albrecht M., Irmscher K., Hartmann C., Wollweber J., Fornari R.* // *Phys. Status Solidi B.* 2011. V. 248. № 6. P. 1513. <https://doi.org/10.1002/pssb.201046616>
30. *Koyama T., Sugawara M., Hoshi T., Uedono A., Kaeding J.F., Sharma R., Nakamura S., Chichibu S.F.* // *Appl. Phys. Lett.* 2007. V. 90. P. 241914. <https://doi.org/10.1063/1.2748315>

The Effect of Silicon Content on the Optical Properties of Al–Si–N Coatings Irradiated with Carbon Ions in the Mode of Short-Pulse Implantation

F. V. Konusov^{1, *}, S. K. Pavlov^{1, **}, A. L. Lauk¹, V. A. Tarbokov¹, G. E. Remnev¹, R. M. Gadirov²

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

²Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: konusov@tpu.ru

**e-mail: lab.sergey@gmail.com

The effect of short-pulse irradiation with 200 keV carbon-ions energy on the optical and electrical properties of aluminum nitride films and Al–Si–N coatings with variable atomic composition deposited by reactive magnetron sputtering on a silicon substrate has been investigated. Absorption and luminescence centers are associated with growth and radiation defects in nitrides and their simplest complexes. The change in properties during irradiation occurs due to the accumulation of radiation defects and their association into complexes. Ion irradiation is accompanied by intense radiation and thermal annealing of the unstable defects. The dose dependences of the coating characteristics indicate their high radiation resistance, which is slightly inferior to coatings on steel substrate. The radiation resistance of coatings is due to the limiting effect of growth defects on defect formation, the wide band gap of nitrides and the interaction of defects.

Keywords: aluminum nitride, coatings, growth defects, irradiation, radiation resistance, radiation defects, absorption coefficient, interband absorption, band gap, localized states.